

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 08-045517

(43)Date of publication of application : 16.02.1996

(51)Int.Cl.

H01M 8/02

H01M 8/10

(21)Application number : 06-195965

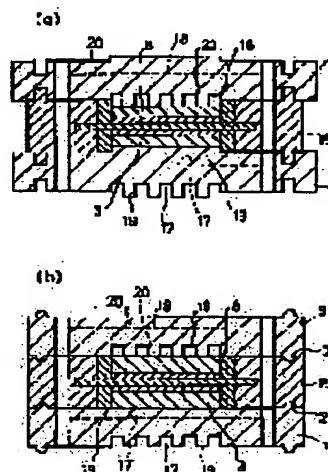
(71)Applicant : TANAKA KIKINZOKU KOGYO KK

(22)Date of filing : 28.07.1994

(72)Inventor : SAKAIRI KOICHI
TADA TOMOYUKI**(54) SEAL STRUCTURE FOR HIGH POLYMER ELECTROLYTE TYPE FUEL CELL AND ITS MANUFACTURE****(57)Abstract:**

PURPOSE: To eliminate the gas leakage of a seal member and to improve the output, by integrating a current collector which is composed of five layers together with the seal member by using a liquid form or a sheet form seal member.

CONSTITUTION: Around a current collector of the five layer structure composed of an anode collector 3, an anode catalyst layer, an ion exchange membrane, a cathode catalyst layer, and a cathode collector 8, or around the gas feeding side, a seal member 15 is provided to be superposed with the layers. Both the anode gas and the cathode gas are made not to contact directly to the ion exchange membrane by the seal member 15, and the electrodes and the ion exchange membrane are integrated by the seal member 15, so as to make into a single member. Consequently, the number of parts can be reduced so as to facilitate the assembly work, the gas sealing performance is made perfect, and the output is improved.

**LEGAL STATUS**

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平8-45517

(43)公開日 平成8年(1996)2月16日

(51)Int.Cl. ⁸	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
H 0 1 M 8/02	E	9444-4K		
	S	9444-4K		
8/10		9444-4K		

審査請求 未請求 請求項の数13 F D (全 10 頁)

(21)出願番号 特願平6-195965

(22)出願日 平成6年(1994)7月28日

(71)出願人 000217228

田中貴金属工業株式会社

東京都中央区日本橋茅場町2丁目6番6号

(72)発明者 坂入 弘一

神奈川県平塚市新町2番73号 田中貴金属
工業株式会社技術開発センター内

(72)発明者 多田 智之

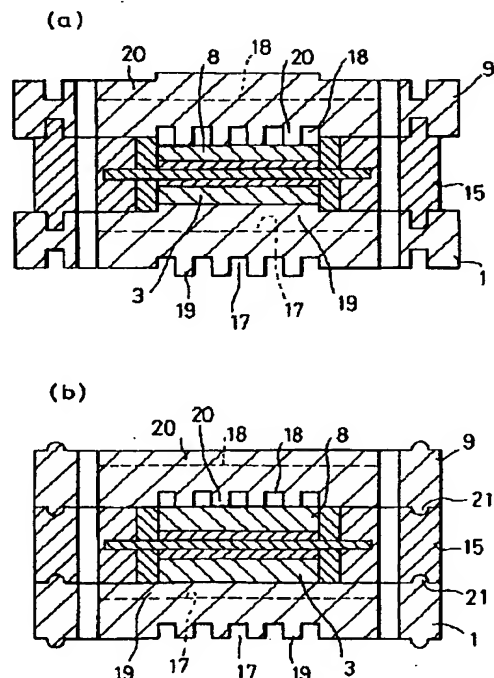
神奈川県平塚市新町2番73号 田中貴金属
工業株式会社技術開発センター内

(54)【発明の名称】 高分子電解質型燃料電池用シール構造及びその製造方法

(57)【要約】

【目的】 セルスタックを積層する時の部品点数を減らし、確実なセッティングができると共に、膜厚が薄い場合にも機械的強度を高めることができ、さらにガスを加圧してもシール部のガスリークを無くし、出力を向上することのできる高分子固体電解質型燃料電池用シール構造とその製造方法を提供する。

【構成】 アノード集電体、アノード触媒層、イオン交換膜、カソード触媒層、カソード集電体より成る5層構造の集電体の表面周囲に、シール材が重なるように一体化されたことを特徴とする高分子電解質型燃料電池用シール構造。 アノード集電体、アノード触媒層、イオン交換膜、カソード触媒層、カソード集電体から成る5層構造を、液状あるいはシート状のシール材を用いてシール材と共に一体化することを特徴とする高分子電解質型燃料電池用シール構造の製造方法。



【特許請求の範囲】

【請求項 1】 アノード集電体、アノード触媒層、イオン交換膜、カソード触媒層、カソード集電体よりなる 5 層構造の集電体の周囲に、シール材が重なるように一体化されたことを特徴とする高分子電解質型燃料電池用シール材付電極膜複合体。

【請求項 2】 請求項 1 記載の高分子電解質型燃料電池用シール材付電極膜複合体に於いて、集電体のシール材に覆われていないガス供給面の厚さが、周囲の厚さに比べて厚く、凸状になるように成形されていることを特徴とする高分子電解質型燃料電池用シール材付電極膜複合体。

【請求項 3】 請求項 1 記載の高分子電解質型燃料電池用シール材付電極膜複合体に於いて、少なくともシール材の一部分の厚さが、集電体のガス供給面の厚さに比べて厚く、凹状になるように成形されていることを特徴とする高分子電解質型燃料電池用シール材付電極膜複合体。

【請求項 4】 請求項 1 又は 2 若しくは 3 記載の高分子電解質型燃料電池用シール材付電極膜複合体に於いて、ガスを分配供給するためのマニホールド穴と、セルスタック積層時の位置決め用の穴が形成されていることを特徴とする高分子電解質型燃料電池用シール材付電極膜複合体。

【請求項 5】 請求項 1、2、3 又は 4 のいずれかに記載の高分子電解質型燃料電池用シール材付電極膜複合体に於いて、シール材が、ゴム状の弾性体又は繊維強化されたゴム状の弾性体であることを特徴とする高分子電解質型燃料電池用シール材付電極膜複合体。

【請求項 6】 請求項 1、2、3 又は 4 のいずれかに記載の高分子電解質型燃料電池用シール材付電極膜複合体に於いて、シール材が、硬質の高分子又は繊維強化された高分子であることを特徴とする高分子電解質型燃料電池用シール材付電極膜複合体。

【請求項 7】 請求項 6 記載の高分子電解質型燃料電池用シール材付電極膜複合体に於いて、硬質のシール材の表面の少なくとも一部分に、ゴム状弾性体が形成されていることを特徴とする高分子電解質型燃料電池用シール材付電極膜複合体。

【請求項 8】 アノード集電体、アノード触媒層、イオン交換膜、カソード触媒層、カソード集電体からなる 5 層構造を、完全硬化していない高分子シートで挟んだ後、一体化成形処理を施すことを特徴とする高分子電解質型燃料電池用シール材付電極膜複合体の製造方法。

【請求項 9】 アノード集電体、アノード触媒層、イオン交換膜、カソード触媒層、カソード集電体から成る 5 層構造を、液状あるいはシート状の接着剤又はシール材を用いてシール材と共に一体化することを特徴とする高分子電解質型燃料電池用シール材付電極膜複合体の製造方法。

【請求項 10】 アノード集電体、アノード触媒層、イオン交換膜、カソード触媒層、カソード集電体からなる 5 層構造を、液状シール材を注入する間隙を設けた金型に挟み込み、液状シール材を注入、硬化することを特徴とする高分子電解質型燃料電池用シール材付電極膜複合体の製造方法。

【請求項 11】 アノード集電体、アノード触媒層、イオン交換膜、カソード触媒層、カソード集電体からなる 5 層構造を、ガス供給溝を有するセルスタックプレートと共に積層する際、液状あるいはシート状の接着剤又はシール材を用いて、セルスタックを締結した後硬化処理を施し、さらに圧力を増加して締結することを特徴とする高分子電解質型燃料電池セルスタックのガスシール方法。

【請求項 12】 アノード集電体、アノード触媒層、イオン交換膜、カソード触媒層、カソード集電体からなる 5 層構造を、ガス供給溝を有するセルスタックプレートと共に積層したセルスタックに於いて、セルスタックプレートがシール材と接触する部分の少なくとも一部に凹又は凸状の溝を形成することを特徴とする高分子電解質型燃料電池セルスタックのガスシール方法。

【請求項 13】 ガスを分配供給するマニホールド穴を有するシール材付電極膜複合体であってシール材及びイオン交換膜と重ならない集電体部分にガスが透過するマニホールドが形成されたシール材付電極膜複合体と、マニホールド穴を有するセパレータープレートより成るセルスタックであって、集電体厚さ方向の断面をガスが通過する構造としたことを特徴とする高分子電解質型燃料電池セルスタック。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、高分子電解質膜を用いた燃料電池セルスタックの構造及びガスシール技術に関するものである。

【0002】

【従来の技術】従来の高分子電解質膜を用いた燃料電池セルスタックは、図 4 に示すようにアノード側セルスタックプレート 1 の両側にシール材 2 を配し、中間にアノード集電体 3 とアノード触媒層 4 を重ねて配し、これらの上にイオン交換膜 5 を配し、その上の両側にシール材 6 を配し、中間にカソード触媒層 7 とカソード集電体 8 を重ねて配し、さらにその上にカソード側セルスタックプレート 9 を配して積層した構成となっていた。かかる構成の燃料電池セルスタックに於いて、触媒層 4、7 は、集電体 3、8 又はイオン交換膜 5 上に形成されて一体化されたものを用いる場合と、触媒層 4、7 を単独でシート化して用いる場合があり、シール材 2、6 は O リングを用いる場合とフラットパッキンを用いる場合があった。また、セルスタックプレート 1、9 は、カーボン又は金属等ガスが透過せず、電気伝導度の高い材料を用

いてガス供給溝10とガスマニホールド11を形成したものであった。燃料電池セルスタックは、必要電圧に応じて数層から数百層積層して用いるが、従来のセルスタックでは積層時に部品点数が多い為、構成部品の正確な位置決めに時間がかかり、しかも確実なセッティングが困難であった。一般に、高分子電解質を用いた燃料電池は、高分子電解質膜（イオン交換膜）の厚みが薄い程、内部抵抗が減少し、高出力が得られるが、膜の機械的強度が弱くなる為に、膜厚は 100 μ m 程度が限界とされていた。また、ガスの加圧圧力を高めると、出力電流が増加するが、従来のセルスタックの構造では、ガスの加圧圧力を高めた場合、シール材 2、6 からガスがリークし、出力が低下する場合があった。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】そこで本発明は、セルスタックを積層する時の部品点数を減らし、確実なセッティングができると共に、膜厚が薄い場合にも機械的強度を高めることのできる技術と、さらにガスを加圧してもシール部のガスリークを無くし、出力を向上することが可能な技術を提供しようとするものである。

【0004】

【課題を解決するための手段】上記課題を解決するための本発明の高分子電解質型燃料電池用シール材付電極膜複合体は、アノード集電体、アノード触媒層、イオン交換膜、カソード触媒層、カソード集電体より成る 5 層構造の集電体の周囲に、シール材が重なるように一体化したものである。この高分子電解質型燃料電池用シール材付電極膜複合体は、集電体のシール材に覆われていないガス供給面の厚さが、周囲の厚さに比べて厚く、凸状になるように成形されている場合がある。また、上記高分子電解質型燃料電池用シール材付電極膜複合体は、少なくともシール材の一部分の厚さが、集電体のガス供給面の厚さに比べて厚く、凹状になるように成形されている場合がある。さらに、上記各シール材付電極膜複合体には、ガスを分配供給するためのマニホールド用の穴と、セルスタック積層時の位置決め用の穴が形成されている場合がある。上記各シール材付電極膜複合体に用いるシール材は、ゴム状の弾性体又は繊維強化されたゴム状の弾性体である場合があり、また、シール材が硬質の高分子又は繊維強化された高分子（FRP）である場合がある。硬質のシール材の場合、その表面の少なくとも一部分に、ゴム状弾性体が形成されていることが好ましい。本発明の高分子電解質型燃料電池用シール材付電極膜複合体の製造方法は、アノード集電体、アノード触媒層、イオン交換膜、カソード触媒層、カソード集電体から成る 5 層構造を完全硬化していない高分子シートで挟んだ後、一体化成形処理を施すことを特徴とするものである。処理には硬化処理の場合がある。本発明のシール材付電極膜複合体の製造方法の他の 1 つは、アノード集電体、アノード触媒層、イオン交換膜、カソード触媒層、

カソード集電体から成る 5 層構造を、液状あるいはシート状の接着剤又はシール材を用いてシール材と共に一体化することを特徴とするものである。本発明のシール材付電極膜複合体の製造方法のさらに他の 1 つは、アノード集電体、アノード触媒層、イオン交換膜、カソード触媒層、カソード集電体より成る 5 層構造を、液状シール材を注入する間隙を設けた金型に挟み込み、液状シール材を注入、硬化することを特徴とするものである。本発明の高分子電解質型燃料電池セルスタックのガスシール方法は、アノード集電体、アノード触媒層、イオン交換膜、カソード触媒層、カソード集電体から成る 5 層構造を、ガス供給溝を有するセルスタックプレートと共に積層する際、液状あるいはシート状の接着剤又はシール材を用いて、セルスタックを締結した後硬化処理を施し、さらに圧力を増加して締結することを特徴とするものである。本発明の高分子電解質型燃料電池のセルスタックのガスシール方法の他の 1 つは、アノード集電体、アノード触媒層、イオン交換膜、カソード触媒層、カソード集電体から成る 5 層構造を、ガス供給溝を有するセルスタックプレートと共に積層したセルスタックに於いて、セルスタックプレートがシール材と接触する部分の少なくとも一部に凹又は凸状の溝を形成することを特徴とするものである。本発明の高分子電解質型燃料電池セルスタックは、ガスを分配供給するマニホールド用の穴を有するシール材付電極膜複合体であってシール材及びイオン交換膜と重ならない集電体部分にガスが透過するマニホールドが形成されたシール材付電極膜複合体と、マニホールド用の穴を有するセパレータープレートより成るセルスタックであって、集電体厚さ方向の断面をガスが通過する構造としたことを特徴とするものである。

【0005】

【作用】前述の本発明の高分子電解質型燃料電池用シール材付電極膜複合体は、5 層構造の集電体の周囲或いはガス供給面側周囲に、シール材が重なるように一体化したものであるから、従来のようにシール材が電極（集電体と触媒層の総称）と別個で、シール材と電極の間隙ではアノードガスとカソードガスがイオン交換膜を挟んで相対していたのとは異なり、アノードガスとカソードガスの双方がイオン交換膜と直接接触することがない。

尚、シール材と電極の重なる部分は、ガス透過性のあるポーラスな電極構造中にシール材あるいは接着剤を含浸した構造とすることが好ましいが、集電体のガス供給面側（触媒層と反対側）周囲の表面を覆っているだけでも効果がある。本発明のシール材付電極膜複合体の他の 1 つは、集電体のシール材に覆われていないガス供給面の厚さが周囲の厚さに比べて厚く、凸状になるように成形されているので、構成部品を増やさずに接触抵抗を減少することができる。即ち、集電体はガス透過性の良いカーボンペーパー等を撥水処理したものをを用いるが、シール材に比べ同じ応力に対する歪量が多い為、集電体面

とシール面が同一の場合にはガス供給溝を有するセルスタックプレートとの接触圧が不十分で、接触抵抗の増加が出力電圧の低下を招く原因となる場合があり、これを防ぐ為に集電体のガス供給面にさらに集電体シートを重ねて接触圧を増大させることもできるが、本発明では構成部品を増やさずに接触抵抗を減少し、出力電圧の低下を招く原因を解消できる。本発明のシール材付電極膜複合体の他の1つは、少なくともシール材の一部分の厚さが集電体のガス供給面の厚さに比べて厚く、凹状になるように成形されたものであるから、つまりガス供給溝を有するセルスタックプレートのシール材と接触する部分の一部に凹状の溝を設けたものを一緒に用いることによって、ガスシール効果を高めることができるものである。これはシール材の一部の厚さが厚い為に同じセルスタックの締結圧力を加えた場合にもシール材の変形量が多くなる為、ガスシール効果が増し、Oリングを用いた場合と同様の効果を得ることができるからである。本発明のシール材付電極膜複合体の他の1つは、ガスを分配供給するためのマニホールド穴とセルスタック積層時の位置決め用の穴が形成されているので、セルスタック組立の際にガイド棒を案内としてアノード側セルスタックプレート、シール材付電極膜複合体、カソード側セルスタックプレートの順に積層することによって容易に組立ができる。また、セルスタックを積層する際、液状あるいはシート状の接着剤またはシール材を用いて、又は重ねてセルスタックを締結した際、接着剤またはシール材を用いて、あるいはシート状の接着剤またはシール材を重ねてセルスタックを締結した後、硬化処理を施し、さらに圧力を増加して締結することによって、より高いガス加圧圧力に対してもリークのないシールができる。然して本発明の前記各高分子電解質型燃料電池用シール材付電極膜複合体の製造方法によれば、シール材と電極及びイオン交換膜の接合界面が一体化して、ガスのシール性が高められている。また、一体化する時の金型に凹凸を形成することにより、集電体若しくはシール材に凹凸を形成したり、マニホールド及び位置決め用の穴を一体化と同時に形成することもできる。このような凹凸部を設けたシール材付電極膜複合体を使用する際、セルスタックプレート側に凹凸部を設けることによって、さらにシール効果が高められる。

【0006】

【実施例】本発明の実施例を図によって説明する。図1のa～dは本発明の高分子電解質型燃料電池用シール材付電極膜複合体の各種の実施例を示すもので、夫々アノード集電体3、アノード触媒層4、イオン交換膜5、カソード触媒層7、カソード集電体8よりなる5層構造の集電体の周囲或いはガス供給側の周囲にシール材15が重なるように配したものであって、シール材15によりアノードガスとカソードガスの双方のガスがイオン交換膜5と直接接

触膜5をシール材15により一体化して1つの部材としたものである。図1のaは、シール材15と電極の重なる部分16を、ガス透過性のあるポーラスな電極構造中にシール材を含浸した構造としたものである。図1のbは、アノード集電体3、カソード集電体8のガス供給面側（触媒層4、7と反対側）周囲の表面をシール材15で覆っただけのものである。図1のcは、アノード集電体3、カソード集電体8のシール材15に覆われていないガス供給面の厚さが周囲の厚さに比べて厚く凸状になるように成形したものである。この図1のcのシール材付電極膜複合体によれば、構成部品を増やさずに接触抵抗を減少できる。即ち、集電体3、8はガス透過性の良いカーボンペーパー等を撥水化处理したものをを用いるが、シール材15に比べ同じ応力に対する歪量が多い為、集電体3、8の面とシール材15の面が同一の場合にはガス供給溝を有するセルスタックプレートのリブ部分との接触圧が不十分で、接触抵抗の増加が出力電圧の低下を招く原因となる場合があり、これを防ぐ為に集電体3、8のガス供給面にさらに集電体シートを重ねて接触圧を増大させることもできるが、図1のcのシール材付電極膜複合体では、構成部品を増やさずに接触抵抗を減少し、出力電圧の低下を招く原因を解消できる。図1のdは、少なくともシール材15の一部分の厚さが集電体3、8のガス供給面の厚さに比べて厚くし、シール材付電極膜複合体が凹状になるように成形したものである。これはガス供給溝を有するセルスタックプレートのシール材と接触する部分の一部に凹状の溝を形成したものと一緒に用いることによって、ガスシール効果を高めることができる。これはシール材15の一部の厚さが厚い為に同じセルスタックの締結圧力を加えた場合にもシール材15の変形量が多くなる為、ガスシール効果が増し、Oリングを用いた場合と同様の効果を得ることができるからである。図2は本発明のガスシール方法を実施した高分子固体電解質型燃料電池セルスタックを示すもので、図2のaはセルスタックプレート1、9のガス供給溝17、18の部分を厚くすることによって、集電体3、8との接触圧を増加することができ、ガスシール効果を高めることができたものであり、図2のbはセルスタックプレート1、9のシール材15と接触する部分の一部に凸状の突起21を形成することによってシール材15の変形量の多い部分を作り、ガスシール効果を高めることができたものである。本発明の高分子電解質型燃料電池用シール材付電極膜複合体としては、図3に示すようにガスを分配供給するためのマニホールド穴22と、セルスタック積層時の位置決め用の穴23を形成したものが有り、これによるとセルスタック組立の際にガイド棒を案内して、これをアノード側セルスタックプレート、シール材付電極膜複合体、カソード側セルスタックプレートの順に積層することによって容易に組立ができる。尚、図3中、(イ)の部分は集電体とシール材の重なる部分、(ロ)の部分は

イオン交換膜とシール材の重なる部分である。上記セルスタックの積層時、接着剤または液状ゴムシール材を塗布し、セルスタックを締結した後、硬化処理を施し、さらに圧力を増加して締結することによって、より高いガス加圧圧力に対してもリークの無いシールができる。本発明による高分子固体電解質型燃料電池用シール材付電極膜複合体に用いるシール材の1つは、ゴム状の弾性体又は繊維強化されたゴム状の弾性体であって、フッ素ゴム、シリコンゴム、スチレンブタジエンゴム、ブチルウレタンゴム、エピクロロヒドリンゴム、アクリルゴム等の合成ゴムとそれらの共重合体及び天然ゴムが用いられ、長期間の使用に対し、ゴムの流れ防止する必要がある場合には繊維強化されたものを用いる。シール材の他の1つは、硬質の高分子又は繊維強化された高分子であって、芳香族、脂肪族、または脂環系のポリアミド、ポリエステル、ポリイミド、ポリエーテル、ポリエーテルケトン、ポリサルフォン、若しくはエポキシ樹脂、ポリカーボネート、フェノール樹脂、尿素樹脂、メラミン樹脂、フッ素樹脂等、弾性率の高い結晶性の高分子または二次転移温度が80℃以上の耐熱性高分子が用いられ、長期間の使用に対して厚さ寸法の変化を防止する必要がある場合には、繊維強化されたものを用いる。上記2種類のシール材を強化する為の繊維としては、ガラス、炭素、セラミック、高分子、天然素材より選択された材料を用いてウイスキー状若しくは繊維状にしたものや、それらを紙状にシート化したものや布状に織ったものが用いられる。ゴム状の弾性体又は繊維強化されたゴム状の弾性体をシール材として使用する場合、従来技術のリングやフラットパッキンを使用する場合と同様にセルスタックの締結圧力、若しくはシール材の変形率を規定して使用することが好ましく、締結圧力は10～100kgf/cm²、変形率は10～50%の範囲であることがガスシールをする為に好ましい。また、硬質の高分子又は繊維強化された高分子をシール材として使用する場合、硬質のシール材によってセルスタックプレート間のギャップが規制される為、硬質シール材の弾性限界を超えない範囲（一例として、締結圧力30kgf/cm²までの場合、シール材の変形率が7%以下）で、締結圧力を任意に設定することができる。この際に硬質のシール材表面に変形量の多いゴム状弾性体を予め形成しておくことによって、セルスタックプレートの表面の傷や加工仕上げの荒さを吸収できて、シール効果が高めることができる。ゴム状弾性体は締結圧力が30kgf/cm²の場合、変形量が30%以上であることが好ましく、表面が硬化していない粘着性のゴム状の材料を用いることもできる。本発明の高分子電解質型燃料電池用シール材付電極膜複合体の製造方法の具体的な実施例を説明する。プロトンフォーム（デュボン社製）のナフィオン 115（イオン交換膜）を4個のマニホールド穴と位置決め用の穴、及び60mm×60mmの集電体が収まる穴を打抜き加工した厚さ 200μmのガラスクロス

入りエポキシプリプレグでサンドイッチした。さらにPTFEを用いて撥水化处理したカーボンペーパー集電体の片面にナフィオン樹脂体とPt担持触媒よりなる層を形成し、58mm×58mm、厚さ 400μmのアノード及びカソード電極を得て、先のサンドイッチ構造の両側の60mm×60mmの枠に嵌め込んだ。これを別途用意した4個のマニホールド穴と位置決め用の穴、及び電極周囲と重なるように50mm×50mmの穴を打抜き加工した厚さ 200μmのガラス入りエポキシプリプレグでサンドイッチして、130℃でホットプレスを行い一体成形した。この際用いた金型には中央に50mm×50mmの寸法の逃げ部を設け電極中央部が圧縮されるのを防止し、シール部 800μm、電極中央部 940μmのシール材付電極膜複合体を得た。一方、ガスマニホールドとガス供給溝を有する厚さ3mmのアノード及びカソード用セルスタックプレートに、液状シリコンゴム接着剤を、シール材付電極膜複合体を位置決め用ガイド棒に沿って各セルスタックプレートと共に合わせ、80℃、1トン（15kgf/cm²）の圧力でプレスし、接着剤が硬化した後、ステンレス製の締結プレートとボルトで締結した。この際の締結圧力を25kgf/cm²に保つ為、コイルばねを介して締結プレートを圧縮、締結した。この高分子電解質燃料電池セルスタックにゲージ圧で3kgf/cm²のN₂ガスを一方の電極側に流し、他方の電極側へのガスリークの有無を検査した処、ガスリークは見られなかった。またH₂及びO₂ガスを用いて、回路開放時の電圧（O、C、V）を測定した処、1060mVを示し、ガスリークの無いことを確認した。尚、シール材付電極膜複合体のイオン交換膜とシール材界面の接合力をさらに向上するための一手法として、熱可塑性の、例えばフッ素フォームのイオン交換膜とシール材を熱圧着して接合した後に、加水分解処理を施すことによってプロトンフォームに変換することもできる。

【0007】

【発明の効果】以上の説明で判るように本発明によれば、部品点数が著しく少なくなって燃料電池セルスタックのアセンブリーが容易となり、また薄膜のイオン交換膜を用いた場合にも加圧運転ができ、しかもガスシールを完全なものにでき、出力を向上することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】a～dは本発明の高分子電解質型燃料電池用シール材付電極膜複合体の各種の実施例を示す図である。

【図2】a、bは本発明のガスシール材を実施した高分子電解質型燃料電池セルスタックを示す図である。

【図3】本発明の高分子電解質型燃料電池用シール材付電極膜複合体の一実施例の平面図である。

【図4】従来の高分子電解質膜を用いた燃料電池セルスタックを示す図である。

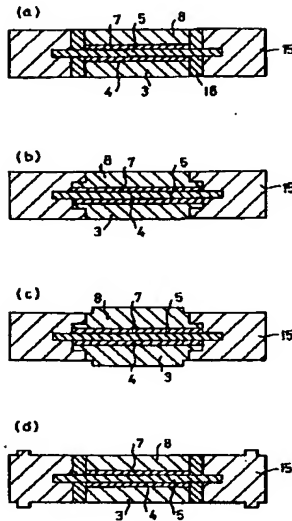
【符号の説明】

- 1 アノード側セルスタックプレート
- 3 アノード集電体

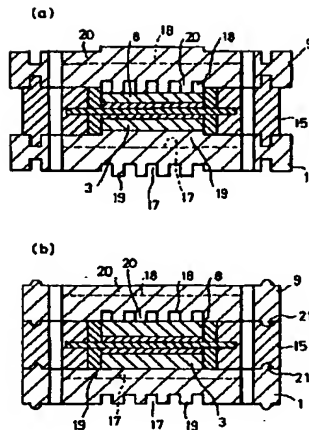
- 4 アノード触媒層
- 5 イオン交換膜
- 7 カソード触媒層
- 8 カソード集電体
- 15 シール材
- 17 ガス供給層

- 18 ガス供給層
- 19 リブ
- 20 リブ
- 21 突起
- 22 マニホールド穴
- 23 位置決め用の穴

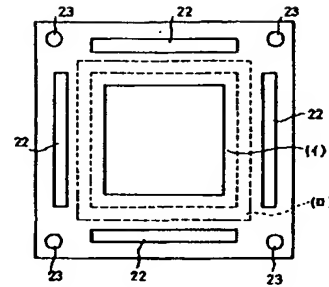
【図 1】



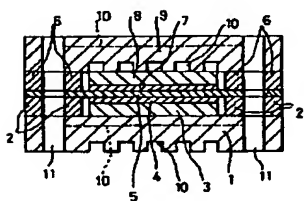
【図 2】



【図 3】



【図 4】



【手続補正書】

【提出日】平成 7 年 6 月 23 日

【手続補正 1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】全文

【補正方法】変更

【補正内容】

【書類名】明細書

【発明の名称】高分子電解質型燃料電池用シール構造及びその製造方法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 アノード集電体、アノード触媒層、イオン交換膜、カソード触媒層、カソード集電体よりなる 5

層構造の集電体の周囲に、シール材が重なるように一体化されたことを特徴とする高分子電解質型燃料電池用シール構造。

【請求項 2】 請求項 1 記載の高分子電解質型燃料電池用シール構造に於いて、集電体のシール材に覆われていないガス供給面の厚さが、周囲の厚さに比べて厚く、凸状になるように成形されていることを特徴とする高分子電解質型燃料電池用シール構造。

【請求項 3】 請求項 1 記載の高分子電解質型燃料電池用シール構造に於いて、少なくともシール材の一部分の厚さが、集電体のガス供給面の厚さに比べて厚く、凹状になるように成形されていることを特徴とする高分子電

解質型燃料電池用シール構造。

【請求項 4】 請求項 1 又は 2 若しくは 3 記載の高分子電解質型燃料電池用シール構造に於いて、ガスを分配供給するためのマニホールド穴と、セルスタック積層時の位置決め用の穴が形成されていることを特徴とする高分子電解質型燃料電池用シール構造。

【請求項 5】 請求項 1、2、3 又は 4 のいずれかに記載の高分子電解質型燃料電池用シール構造に於いて、シール材が、ゴム状の弾性体又は繊維強化されたゴム状の弾性体であることを特徴とする高分子電解質型燃料電池用シール構造。

【請求項 6】 請求項 1、2、3 又は 4 のいずれかに記載の高分子電解質型燃料電池用シール構造に於いて、シール材が、硬質の高分子又は繊維強化された高分子であることを特徴とする高分子電解質型燃料電池用シール構造。

【請求項 7】 請求項 6 記載の高分子電解質型燃料電池用シール構造に於いて、硬質のシール材の表面の少なくとも一部分に、ゴム状弾性体が形成されていることを特徴とする高分子電解質型燃料電池用シール構造。

【請求項 8】 アノード集電体、アノード触媒層、イオン交換膜、カソード触媒層、カソード集電体からなる 5 層構造を、完全硬化していない高分子シートで挟んだ後、一体化成形処理を施すことを特徴とする高分子電解質型燃料電池用シール構造の製造方法。

【請求項 9】 アノード集電体、アノード触媒層、イオン交換膜、カソード触媒層、カソード集電体からなる 5 層構造を、液状あるいはシート状の接着剤又はシール材を用いてシール材と共に一体化することを特徴とする高分子電解質型燃料電池用シール構造の製造方法。

【請求項 10】 アノード集電体、アノード触媒層、イオン交換膜、カソード触媒層、カソード集電体からなる 5 層構造を、液状シール材を注入する間隙を設けた金型に挟み込み、液状シール材を注入、硬化することを特徴とする高分子電解質型燃料電池用シール構造の製造方法。

【請求項 11】 アノード集電体、アノード触媒層、イオン交換膜、カソード触媒層、カソード集電体からなる 5 層構造を、ガス供給溝を有するセルスタックプレートと共に積層する際、液状あるいはシート状の接着剤又はシール材を用いて、セルスタックを締結した後硬化処理を施し、さらに圧力を増加して締結することを特徴とする高分子電解質型燃料電池セルスタックのガスシール方法。

【請求項 12】 アノード集電体、アノード触媒層、イオン交換膜、カソード触媒層、カソード集電体からなる 5 層構造を、ガス供給溝を有するセルスタックプレートと共に積層したセルスタックに於いて、セルスタックプレートがシール材と接触する部分の少なくとも一部に凹又は凸状の溝を形成することを特徴とする高分子電解質型燃料電池セルスタックのガスシール方法。

【請求項 13】 ガスを分配供給するマニホールド穴を有するシール構造であってシール材及びイオン交換膜と重ならない集電体部分にガスが透過するマニホールドが形成されたシール構造と、マニホールド穴を有するセパレータープレートより成るセルスタックであって、集電体厚さ方向の断面をガスが通過する構造としたことを特徴とする高分子電解質型燃料電池セルスタック。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、高分子電解質膜を用いた燃料電池セルスタックの構造及びガスシール技術に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 従来の高分子電解質膜を用いた燃料電池セルスタックは、図 4 に示すようにアノード側セルスタックプレート 1 の両側にシール材 2 を配し、中間にアノード集電体 3 とアノード触媒層 4 を重ねて配し、これらの上にイオン交換膜 5 を配し、その上の両側にシール材 6 を配し、中間にカソード触媒層 7 とカソード集電体 8 を重ねて配し、さらにその上にカソード側セルスタックプレート 9 を配して積層した構成となっていた。かかる構成の燃料電池セルスタックに於いて、触媒層 4、7 は、集電体 3、8 又はイオン交換膜 5 上に形成されて一体化されたものを用いる場合と、触媒層 4、7 を単独でシート化して用いる場合があり、シール材 2、6 は O リングを用いる場合とフラットパッキンを用いる場合があった。また、セルスタックプレート 1、9 は、カーボン又は金属等ガスが透過せず、電気伝導度の高い材料を用いてガス供給溝 10 とガスマニホールド 11 を形成したものであった。燃料電池セルスタックは、必要電圧に応じて数層から数百層積層して用いるが、従来のセルスタックでは積層時に部品点数が多い為、構成部品の正確な位置決めに時間がかかり、しかも確実なセッティングが困難であった。一般に、高分子電解質を用いた燃料電池は、高分子電解質膜（イオン交換膜）の厚みが薄い程、内部抵抗が減少し、高出力が得られるが、膜の機械的強度が弱くなる為に、膜厚は 100 μ m 程度が限界とされていた。また、ガスの加圧圧力を高めると、出力電流が増加するが、従来のセルスタックの構造では、ガスの加圧圧力を高めた場合、シール材 2、6 からガスがリークし、出力が低下する場合があった。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】 そこで本発明は、セルスタックを積層する時の部品点数を減らし、確実なセッティングができると共に、膜厚が薄い場合にも機械的強度を高めることのできる技術と、さらにガスを加圧してもシール部のガスリークを無くし、出力を向上することが可能な技術を提供しようとするものである。

【0004】

【課題を解決するための手段】 上記課題を解決するため

の本発明の高分子電解質型燃料電池用シール構造は、アノード集電体、アノード触媒層、イオン交換膜、カソード触媒層、カソード集電体より成る5層構造の集電体の周囲に、シール材が重なるように一体化したものである。この高分子電解質型燃料電池用シール構造は、集電体のシール材に覆われていないガス供給面の厚さが、周囲の厚さに比べて厚く、凸状になるように成形されている場合がある。また、上記高分子電解質型燃料電池用シール構造は、少なくともシール材の一部分の厚さが、集電体のガス供給面の厚さに比べて厚く、凹状になるように成形されている場合がある。さらに、上記各シール構造には、ガスを分配供給するためのマニホールド用の穴と、セルスタック積層時の位置決め用の穴が形成されている場合がある。上記各シール構造に用いるシール材は、ゴム状の弾性体又は繊維強化されたゴム状の弾性体である場合があり、また、シール材が硬質の高分子又は繊維強化された高分子（FRP）である場合がある。硬質のシール材の場合、その表面の少なくとも一部分に、ゴム状弾性体が形成されていることが好ましい。本発明の高分子電解質型燃料電池用シール構造の製造方法は、アノード集電体、アノード触媒層、イオン交換膜、カソード触媒層、カソード集電体から成る5層構造を完全硬化していない高分子シートで挟んだ後、一体化成形処理を施すことを特徴とするものである。処理には硬化処理の場合がある。本発明のシール構造の製造方法の他の1つは、アノード集電体、アノード触媒層、イオン交換膜、カソード触媒層、カソード集電体から成る5層構造を、液状あるいはシート状の接着剤又はシール材を用いてシール材と共に一体化することを特徴とするものである。本発明のシール構造の製造方法のさらに他の1つは、アノード集電体、アノード触媒層、イオン交換膜、カソード触媒層、カソード集電体より成る5層構造を、液状シール材を注入する間隙を設けた金型に挟み込み、液状シール材を注入、硬化することを特徴とするものである。本発明の高分子電解質型燃料電池セルスタックのガスシール方法は、アノード集電体、アノード触媒層、イオン交換膜、カソード触媒層、カソード集電体から成る5層構造を、ガス供給溝を有するセルスタックプレートと共に積層する際、液状あるいはシート状の接着剤又はシール材を用いて、セルスタックを締結した後硬化処理を施し、さらに圧力を増加して締結することを特徴とするものである。本発明の高分子電解質型燃料電池のセルスタックのガスシール方法の他の1つは、アノード集電体、アノード触媒層、イオン交換膜、カソード触媒層、カソード集電体から成る5層構造を、ガス供給溝を有するセルスタックプレートと共に積層したセルスタックに於いて、セルスタックプレートがシール材と接触する部分の少なくとも一部に凹又は凸状の溝を形成することを特徴とするものである。本発明の高分子電解質型燃料電池セルスタックは、ガスを分配供給するマニホール

ド用の穴を有するシール構造であってシール材及びイオン交換膜と重ならない集電体部分にガスが透過するマニホールドが形成されたシール構造と、マニホールド用の穴を有するセパレータープレートより成るセルスタックであって、集電体厚さ方向の断面をガスが通過する構造としたことを特徴とするものである。

【0005】

【作用】 前述の本発明の高分子電解質型燃料電池用シール構造は、5層構造の集電体の周囲或いはガス供給面側周囲に、シール材が重なるように一体化したものであるから、従来のようにシール材が電極（集電体と触媒層の総称）と別個で、シール材と電極の間隙ではアノードガスとカソードガスがイオン交換膜を挟んで相対していたのとは異なり、アノードガスとカソードガスの双方がイオン交換膜と直接接触することがない。尚、シール材と電極の重なる部分は、ガス透過性のあるポーラスな電極構造中にシール材あるいは接着剤を含浸した構造とすることが好ましいが、集電体のガス供給面側（触媒層と反対側）周囲の表面を覆っているだけでも効果がある。本発明のシール構造の他の1つは、集電体のシール材に覆われていないガス供給面の厚さが周囲の厚さに比べて厚く、凸状になるように成形されているので、構成部品を増やさずに接触抵抗を減少することができる。即ち、集電体はガス透過性の良いカーボンペーパー等を撥水処理したものを用いるが、シール材に比べ同じ応力に対する歪量が多い為、集電体面とシール面が同一の場合にはガス供給溝を有するセルスタックプレートのリブ部分との接触圧が不十分で、接触抵抗の増加が出力電圧の低下を招く原因となる場合があり、これを防ぐ為に集電体のガス供給面にさらに集電体シートを重ねて接触圧を増大させることもできるが、本発明では構成部品を増やさずに接触抵抗を減少し、出力電圧の低下を招く原因を解消できる。本発明のシール構造の他の1つは、少なくともシール材の一部分の厚さが集電体のガス供給面の厚さに比べて厚く、凹状になるように成形されたものであるから、つまりガス供給溝を有するセルスタックプレートのシール材と接触する部分の一部に凹状の溝を設けたものを一緒に用いることによって、ガスシール効果を高めることができるものである。これはシール材の一部の厚さが厚い為に同じセルスタックの締結圧力を加えた場合にもシール材の変形量が多くなる為、ガスシール効果が増し、Oリングを用いた場合と同様の効果を得ることができるからである。本発明のシール構造の他の1つは、ガスを分配供給するためのマニホールド穴とセルスタック積層時の位置決め用の穴が形成されているので、セルスタック組立の際にガイド棒を案内としてアノード側セルスタックプレート、シール構造、カソード側セルスタックプレートの順に積層することによって容易に組立ができる。また、セルスタックを積層する際、液状あるいはシート状の接着剤またはシール材を用いて、又は重ねて

セルスタックを締結した際、接着剤またはシール材を用いて、あるいはシート状の接着剤またはシール材を重ねてセルスタックを締結した後、硬化処理を施し、さらに圧力を増加して締結することによって、より高いガス加圧圧力に対してもリークのないシールができる。然して本発明の前記各高分子電解質型燃料電池用シール構造の製造方法によれば、シール材と電極及びイオン交換膜の接合界面が一体化して、ガスのシール性が高められている。また、一体化する時の金型に凹凸を形成することにより、集電体若しくはシール材に凹凸を形成したり、マニホールド及び位置決め用の穴を一体化と同時に形成することもできる。このような凹凸部を設けたシール構造を使用する際、セルスタックプレート側に凹凸部を設けることによって、さらにシール効果が高められる。

【0006】

【実施例】本発明の実施例を図によって説明する。図1のa～dは本発明の高分子電解質型燃料電池用シール構造の各種の実施例を示すもので、夫々アノード集電体3、アノード触媒層4、イオン交換膜5、カソード触媒層7、カソード集電体8よりなる5層構造の集電体の周囲或いはガス供給側の周囲にシール材15が重なるように配したものであって、シール材15によりアノードガスとカソードガスの双方のガスがイオン交換膜5と直接接触することのないように、且つ電極及びイオン交換膜5をシール材15により一体化して1つの部材としたものである。図1のaは、シール材15と電極の重なる部分16を、ガス透過性のあるポーラスな電極構造中にシール材を含浸した構造としたものである。図1のbは、アノード集電体3、カソード集電体8のガス供給面側（触媒層4、7と反対側）周囲の表面をシール材15で覆っただけのものである。図1のcは、アノード集電体3、カソード集電体8のシール材15に覆われていないガス供給面の厚さが周囲の厚さに比べて厚く凸状になるように成形したものである。この図1のcのシール構造によれば、構成部品を増やさずに接触抵抗を減少できる。即ち、集電体3、8はガス透過性の良いカーボンペーパー等を撥水化処理したものをを用いるが、シール材15に比べ同じ応力に対する歪量が多い為、集電体3、8の面とシール材15の面が同一の場合にはガス供給溝を有するセルスタックプレートのリップ部分との接触圧が不十分で、接触抵抗の増加が出力電圧の低下を招く原因となる場合があり、これを防ぐ為に集電体3、8のガス供給面にさらに集電体シートを重ねて接触圧を増大させることもできるが、図1のcのシール構造では、構成部品を増やさずに接触抵抗を減少し、出力電圧の低下を招く原因を解消できる。図1のdは、少なくともシール材15の一部分の厚さが集電体3、8のガス供給面の厚さに比べて厚くし、シール構造が凹状になるように成形したものである。これはガス供給溝を有するセルスタックプレートのシール材と接触する部分の一部に凹状の溝を形成したものと一緒を用い

ることによって、ガスシール効果を高めることができる。これはシール材15の一部の厚さが厚い為に同じセルスタックの締結圧力を加えた場合にもシール材15の変形量が多くなる為、ガスシール効果が増し、Oリングを用いた場合と同様の効果を得ることができるからである。図2は本発明のガスシール方法を実施した高分子固体電解質型燃料電池セルスタックを示すもので、図2のaはセルスタックプレート1、9のガス供給溝17、18の部分を厚くすることによって、集電体3、8との接触圧力を増加することができ、ガスシール効果を高めることができたものであり、図2のbはセルスタックプレート1、9のシール材15と接触する部分の一部に凸状の突起21を形成することによってシール材15の変形量の多い部分を作り、ガスシール効果を高めることができたものである。本発明の高分子電解質型燃料電池用シール構造としては、図3に示すようにガスを分配供給するためのマニホールド穴22と、セルスタック積層時の位置決め用の穴23を形成したものがあり、これによるとセルスタック組立の際にガイド棒を案内して、これをアノード側セルスタックプレート、シール構造、カソード側セルスタックプレートの順に積層することによって容易に組立ができる。尚、図3中、(イ)の部分は集電体とシール材の重なる部分、(ロ)の部分はイオン交換膜とシール材の重なる部分である。上記セルスタックの積層時、接着剤または液状ゴムシール材を塗布し、セルスタックを締結した後、硬化処理を施し、さらに圧力を増加して締結することによって、より高いガス加圧圧力に対してもリークの無いシールができる。本発明による高分子固体電解質型燃料電池用シール構造に用いるシール材の1つは、ゴム状の弾性体又は繊維強化されたゴム状の弾性体であって、フッ素ゴム、シリコンゴム、スチレンブタジエンゴム、ブチルウレタンゴム、エピクロロヒドリンゴム、アクリルゴム等の合成ゴムとそれらの共重合体及び天然ゴムが用いられ、長期間の使用に対し、ゴムの流れ防止する必要がある場合には繊維強化されたものをを用いる。シール材の他の1つは、硬質の高分子又は繊維強化された高分子であって、芳香族、脂肪族、または脂環系のポリアミド、ポリエステル、ポリイミド、ポリエーテル、ポリエーテルケトン、ポリサルフォン、若しくはエポキシ樹脂、ポリカーボネート、フェノール樹脂、尿素樹脂、メラミン樹脂、フッ素樹脂等、弾性率の高い結晶性の高分子または二次転移温度が80℃以上の耐熱性高分子が用いられ、長期間の使用に対して厚さ寸法の変化を防止する必要がある場合には、繊維強化されたものをを用いる。上記2種類のシール材を強化する為の繊維としては、ガラス、炭素、セラミック、高分子、天然素材より選択された材料を用いてウイスキー状若しくは繊維状にしたものや、それらを紙状にシート化したものや布状に織ったものが用いられる。ゴム状の弾性体又は繊維強化されたゴム状の弾性体をシール材として使用する場合、従来技

術のＯリングやフラットパッキンを使用する場合と同様にセルスタックの締結圧力、若しくはシール材の変形率を規定して使用することが好ましく、締結圧力は $10 \sim 100 \text{ kgf/cm}^2$ 、変形率は $10 \sim 50\%$ の範囲であることがガスシールをする為に好ましい。また、硬質の高分子又は繊維強化された高分子をシール材として使用する場合、硬質のシール材によってセルスタックプレート間のギャップが規制される為、硬質シール材の弾性限界を超えない範囲（一例として、締結圧力 30 kgf/cm^2 までの場合、シール材の変形率が 7% 以下）で、締結圧力を任意に設定することができる。この際に硬質のシール材表面に変形量の多いゴム状弾性体を予め形成しておくことによって、セルスタックプレートの表面の傷や加工仕上げの荒さを吸収できて、シール効果が高めることができる。ゴム状弾性体は締結圧力が 30 kgf/cm^2 の場合、変形量が 30% 以上であることが好ましく、表面が硬化していない粘着性のゴム状の材料を用いることもできる。本発明の高分子電解質型燃料電池用シール構造の製造方法の具体的な実施例を説明する。プロトンフォーム（デュボン社製）のナフィオン 115（イオン交換膜）を４個のマニホール穴と位置決め用の穴、及び $60 \text{ mm} \times 60 \text{ mm}$ の集電体が収まる穴を打抜き加工した厚さ $200 \mu \text{ m}$ のガラスクロス入りエポキシプリブレグでサンドイッチした。さらに PTFE を用いて撥水処理したカーボンペーパー集電体の片面にナフィオン樹脂体と Pt 担持触媒よりなる層を形成し、 $58 \text{ mm} \times 58 \text{ mm}$ 、厚さ $400 \mu \text{ m}$ のアノード及びカソード電極を得て、先のサンドイッチ構造の両側の $60 \text{ mm} \times 60 \text{ mm}$ の枠に嵌め込んだ。これを別途用意した４個のマニホール穴と位置決め用の穴、及び電極周囲と重なるように $50 \text{ mm} \times 50 \text{ mm}$ の穴を打抜き加工した厚さ $200 \mu \text{ m}$ のガラス入りエポキシプリブレグでサンドイッチして、 130°C でホットプレスを行い一体成形した。この際用いた金型には中央に $50 \text{ mm} \times 50 \text{ mm}$ の寸法の逃げ部を設け電極中央部が圧縮されるのを防止し、シール部 $800 \mu \text{ m}$ 、電極中央部 $940 \mu \text{ m}$ のシール構造を得た。一方、ガスマニホールとガス供給溝を有する厚さ 3 mm のアノード及びカソード用セルスタックプレートに、液状シリコンゴム接着剤を、シール構造を位置決め用ガイド棒に沿って各セルスタックプレートと共に合わせ、 80°C 、 1 トン （ 15 kgf/cm^2 ）の圧力でプレスし、接着剤が硬化した後、ステンレス製の締結プレートとボルトで締結した。この際の締結圧力を 25 kgf/cm^2 に保つ為、コイルばねを介して締結

プレートを圧縮、締結した。この高分子電解質燃料電池セルスタックにゲージ圧で 3 kgf/cm^2 の N_2 ガスを一方の電極側に流し、他方の電極側へのガスリークの有無を検査した処、ガスリークは見られなかった。また H_2 及び O_2 ガスを用いて、回路開放時の電圧（ O 、 C 、 V ）を測定した処、 1060 mV を示し、ガスリークの無いことを確認した。尚、シール構造のイオン交換膜とシール材界面の接合力をさらに向上するための一手法として、熱可塑性の、例えばフッ素フォームのイオン交換膜とシール材を熱圧着して接合した後に、加水分解処理を施すことによってプロトンフォームに変換することもできる。

【0007】

【発明の効果】以上の説明で判るように本発明によれば、部品点数が著しく少なくなって燃料電池セルスタックのアッセンブリが容易となり、また薄膜のイオン交換膜を用いた場合にも加圧運転ができ、しかもガスシールを完全なものにでき、出力を向上することができる。

【図面の簡単な説明】

【図 1】 a～d は本発明の高分子電解質型燃料電池用シール構造の各種の実施例を示す図である。

【図 2】 a、b は本発明のガスシール材を実施した高分子電解質型燃料電池セルスタックを示す図である。

【図 3】 本発明の高分子電解質型燃料電池用シール構造の一実施例の平面図である。

【図 4】 従来の高分子電解質膜を用いた燃料電池セルスタックを示す図である。

【符号の説明】

- 1 アノード側セルスタックプレート
- 3 アノード集電体
- 4 アノード触媒層
- 5 イオン交換膜
- 7 カソード触媒層
- 8 カソード集電体
- 15 シール材
- 17 ガス供給層
- 18 ガス供給層
- 19 リブ
- 20 リブ
- 21 突起
- 22 マニホール穴
- 23 位置決め用の穴